

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Eigentum des
Kaiserlichen Patentamts
eingefügt der Sammlung
für Unterklasse
Gruppe III.

KAISERLICHES



PATENTAMT.

PATENTSCHRIFT

— № 193767 —

KLASSE 12 o. GRUPPE 11.

AUSGEBEN DEN 27. DEZEMBER 1907.

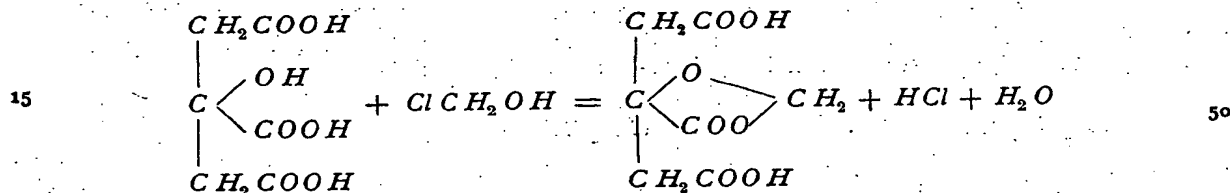
FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. IN ELBERFELD.

Verfahren zur Darstellung von Methylencitronensäure.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 18. Februar 1906 ab.

Nach der Patentschrift 129255 wird Methylencitronensäure dargestellt, indem man Paraformaldehyd auf Citronensäure einwirken läßt. Die Ausbeute soll quantitativ sein. In-
5 dessen wird schon in der Patentschrift 150949 ausgeführt, daß Nachprüfungen nur eine Ausbeute von höchstens 40 Prozent ergeben haben. Weitere Nacharbeitungen ergaben nun ebenfalls nur Ausbeuten von etwa 50 Prozent.
10 Es beruht dies darauf, daß der Prozeß ein

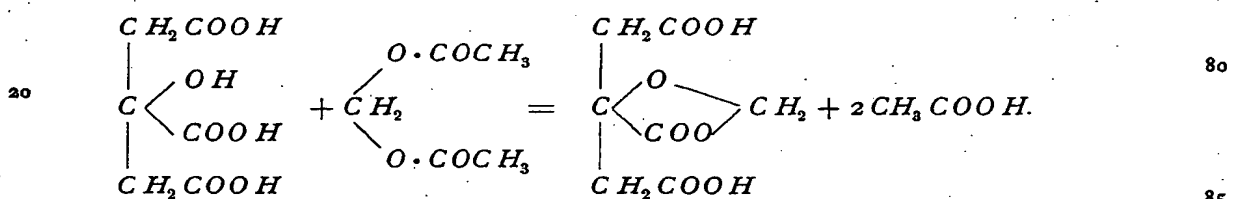
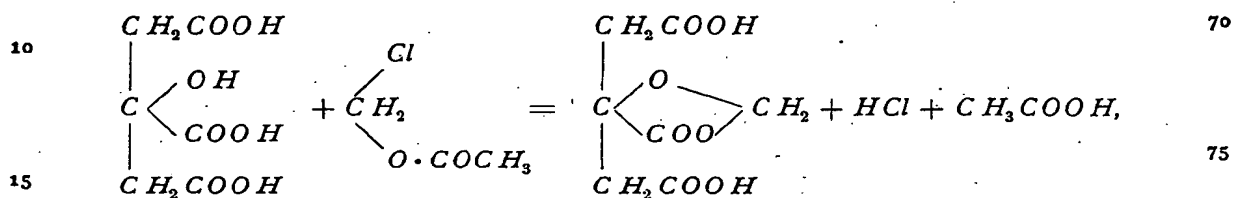
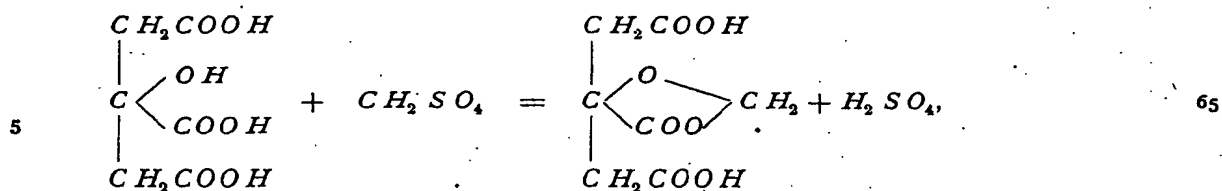
umkehrbarer ist, der nach Maßgabe des vor- 35
handenen und sich bildenden Wassers nur bis zu einem gewissen Gleichgewicht gehen kann. Unter diesem Gesichtspunkt ist es erklär-
lich, daß nach dem Verfahren der Patent-
schrift 150949 angeblich eine bessere Aus- 40
beute erzielt wird. Hiernach soll man bei Anwendung eines großen Überschusses Chlormethylalkohol etwa 80 Prozent erhalten.
Aber auch bei dieser Reaktion 45



wird noch 1 Mol. Wasser frei, welches seiner-
seits — besonders unter Mithilfe der ent-
stehenden Salzsäure — die Reaktion wieder
im umgekehrten, verseifenden Sinne beein-
25 flußt und die angebliche Ausbeute von höchstens 80 Prozent bedingt. Dazu kommt noch, daß man zur Erzielung dieser Ausbeute den Chlormethylalkohol in einem bedeutenden Überschuß — es wird rund die
30 dreifache der theoretischen Menge vorgeschrieben — anwenden muß. Bei Verwendung theoretischer Mengen wird die Ausbeute, wie festgestellt wurde, erheblich geringer.

Durch die Überlegung, daß diese Reaktionen 55
Esterbildungen und daher umkehrbar sind, war nun ein Weg gezeigt, auf dem allein es ermöglicht werden konnte, die Methylenierung quantitativ und dazu mit nur theoretischen
Mengen durchzuführen: es galt, Methylenie- 60
rungsmittel anzuwenden, die wasserfrei sind und auch im Laufe der Reaktion kein Wasser in Freiheit setzen.

Als solche Mittel erwiesen sich besonders
geeignet: Methylensulfat, Methylendiacetat 65
und Methylenchloracetat, welche mit entwässerter Citronensäure ohne Wasserbildung in folgender Weise reagieren:



Diese Methylenierungsmittel haben vor dem Chlormethylalkohol in der Tat den Vorzug:

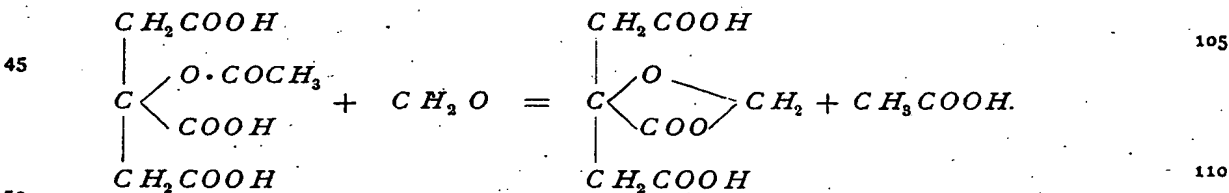
1. quantitative Umsetzungen zu ergeben,
2. dieses schon mit theoretischen Mengen des Methylenierungsmittels zu ermöglichen,
3. die Reaktion in nur wenigen Augenblicken zu Ende zu führen.

Das Methylendiaceetat ist nach Centralblatt 1902, II, 934 leicht zu gewinnen.

Man kann indessen auch so verfahren, daß man die Methylenierungsmittel nicht als solche verwendet, sondern erst bei der Reaktion erzeugt. Auch dann ist die Ausbeute selbst ohne Anwendung von Überschüssen noch 80 bis 100 Prozent. So kann man statt Methylendiaceetat ein Gemisch von Essigsäure-

anhydrid und Trioxymethylen mit oder ohne Chlorzink benutzen, statt Essigsäureanhydrid Acetylchlorid bei An- oder Abwesenheit wasserfreien Alkaliacetats. Auch die Säureanhydride und -chloride vom Schwefel und Phosphor, darunter auch Thionylchlorid, zusammen mit Trioxymethylen methylenieren glatt.

Endlich wurde noch ein Verfahren gefunden, dessen Verlauf nicht vorausszusehen war. Während z. B. Acetylsalicylsäure und Hippursäure sich methylenieren lassen, ohne daß der Acylrest eliminiert wird, gibt Acetylcitronensäure mit Trioxymethylen Methylen-citronensäure unter Austritt des Acetylrestes als Essigsäure:



Auch bei dieser Reaktion ist der Grundgedanke — Vermeidung von Wasserbildung — gewahrt.

Beispiele:

1. 192 g entwässerte Citronensäure werden mit 132 g Methylendiaceetat auf 140 bis 150° erwärmt und nach Lösung mit einem oder wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, worauf dann mit einem Male das

Ganze zu einer festen, rein weißen Masse erstarrt. Saugt man die gebildete Essigsäure ab oder destilliert sie fort, so hinterbleibt reine Methylen-citronensäure in quantitativer Ausbeute. Sie enthält event. noch die Spur Schwefelsäure. Man kann auch aus 200 bis 300 ccm kochenden Wassers umkristallisieren.

2. Ein inniges Gemenge von 192 g entwässelter Citronensäure und 110 g Methylen-

sulfat wird mit 1 Mol. Eisessig oder Natriumacetat gut vermischt und auf höchstens 100° erwärmt. Aus 200 bis 300 ccm kochenden Wassers kristallisieren 90 bis 95 Prozent

5 Methylencitronensäure.

3. 192 g pulverisierte wasserfreie Citronensäure, 30 g Trioxymethylen und 102 g Essigsäureanhydrid werden mit oder ohne Chlorzink so lange auf 130° erwärmt, bis die Masse
10 nicht mehr fester wird. Statt Essigsäureanhydrid kann man auch 78 g Acetylchlorid mit oder ohne Zusatz von 1 Mol. geschmolzenem Alkaliacetat verwenden.

Ausbeute 90 bis 100 Prozent.

15 4. 1 Mol. Acetylcitronensäure wird mit 1 Mol. C_2H_5O in Form von 30 g Trioxymethylen und einigen Tropfen konzen-

trierter Schwefelsäure auf 140 bis 150° erwärmt.

Ausbeute 80 bis 95 Prozent.

20

PATENT-ANSPRUCH:

Verfahren zur Darstellung von Methylencitronensäure, darin bestehend, daß man entweder

25

1. Citronensäure mit Methylensulfat, Methylendiacetat, Methylenchloracetat oder Substanzen, aus denen diese Methylenierungsmittel entstehen, oder mit Trioxymethylen in Gegenwart von Säureanhy-
30 driden oder Säurechloriden des Schwefels und Phosphors behandelt, oder

2. Trioxymethylen auf Acetylcitronensäure einwirken läßt.